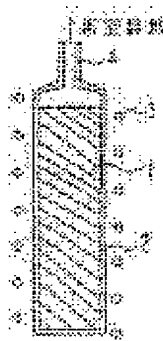


MANUFACTURE OF CERAMIC SUPERCONDUCTIVE CONDUCTOR**Publication number:** JP3156811 (A)**Publication date:** 1991-07-04**Inventor(s):** KIKUCHI SUKEYUKI; ENOMOTO KENJI; UNO NAOKI; SHIGA SHOJI**Applicant(s):** FURUKAWA ELECTRIC CO LTD**Classification:****- International:** *B28B1/00; H01B12/10; H01B13/00; B28B1/00; H01B12/10; H01B13/00;* (IPC1-7): B28B1/00; H01B12/10; H01B13/00**- European:****Application number:** JP19890296449 19891115**Priority number(s):** JP19890296449 19891115**Abstract of JP 3156811 (A)**

PURPOSE:To prevent production of blister by vaporization of absorbed water in material by heating a composite billet where material is filled at a predetermined temperature while exhausting to a predetermined vacuum degree, sealing it, and then drawing it. **CONSTITUTION:**Powders of material ($\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_2$, for example) temporarily baked in open air are pressurized to CIP formed to be a molded body 1, it is charged in a container 2 of Ag to be a composite billet, then it is heated at a temperature of more than 40 deg.C and exhausted at a vacuum degree of less than 1×10^{-1} Torr, and its aperture is welded by an electron beam and sealed and cut. This composite billet is swaged to be a linear material, it is, further rolled to be a tape, and it is heat processed in open air to obtain a ceramic superconductor.



.....
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-156811

⑬ Int. Cl.³

H 01 B 13/00
B 28 B 1/00
// H 01 B 12/10

識別記号

HCU Z
ZAA H
ZAA

庁内整理番号

7244-5G
7224-4G
8936-5G

⑭ 公開 平成3年(1991)7月4日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス超電導々体の製造方法

⑯ 特 願 平1-296449

⑰ 出 願 平1(1989)11月15日

⑱ 発 明 者 菊 地 祐 行 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式
会社内
⑱ 発 明 者 榎 本 憲 嗣 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式
会社内
⑱ 発 明 者 宇 野 直 樹 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式
会社内
⑱ 発 明 者 志 賀 章 二 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式
会社内
⑲ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称 セラミックス超電導々体の
製造方法

2. 特許請求の範囲

金属製容器内にセラミックス超電導体となし得る原料物質を充填して複合ビレットとなし、当該複合ビレットを所望形状に伸延加工したのち、この伸延加工材を加熱処理して酸化物超電導々体を製造する方法において、原料物質を充填した複合ビレットを所定温度に加熱しつつ、 10^{-4} Torr以下の真空度で真空排気して封止したのち、伸延加工することを特徴とするセラミックス超電導々体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はマグネット、コイル、電流リード、限流器、ケーブル等の導体に用いた商品質で性能に優れたセラミックス超電導々体の製造方法に関する。

(従来の技術とその課題)

近年、液体窒素温度で超電導を示すLa-Ba-Cu-O系、La-Sr-Cu-O系、Y-Ba-Cu-O系、Bi-Sr-Ca-Cu-O系、Tl-Ba-Ca-Cu-O系等のセラミックス超電導体が見出され、マグネット等への応用が盛んに検討されている。

ところで、上記のセラミックス超電導体は脆い為、これを線材等に加工するにはセラミックス超電導体となし得る原料物質、例えばセラミックス超電導体の構成元素を各々含有する化合物をそれぞれ所定比率で配合し混合して、これを大気中で仮焼成して酸欠欠損型複合酸化物となし、これを金属製チューブに充填して伸延加工する方法によりなされており、得られた線材は加熱処理することによりセラミックス超電導々体に製造される。

ところで、近年上記の仮焼成を低酸素分圧下で行う方法や前記化合物の混合体を溶媒に溶かし、これを噴霧状態にして加熱して複合酸化物に反応させる噴霧熱分解法が開発され、前者は製出する複合酸化物粉体が脆性な為、又後者は複合酸化物

物体の粒径が微細な為、これらの原料物質を用いて製造したセラミックス超電導体は、いずれも密度が高く、従って超電導特性に優れるもので、その実用化が大いに期待されていた。

しかしながら、上記の原料物質はこれを、前記の如き従来方法によりセラミックス超電導体に製造すると加熱処理工程において伸延加工材の中心部にふくれを生じる事故が多発し、このようなふくれを生じたセラミックス超電導体は密度が低く、臨界電流密度 (J_c) 等の特性も低い値のものになるという問題があった。

(課題を解決するための手段)

本発明はかかる状況に鑑み鋭意研究を行い、加熱処理時に伸延加工材にふくれが生じる理由は、セラミックス超電導体となし得る原料物質に吸水した水分が加熱処理時に蒸発するためであることを突きとめ、更に研究を進めた結果、本発明を完成させるに至ったものである。

即ち本発明は、金属製容器内にセラミックス超電導体となし得る原料物質を充満して複合ビレット

となし、当該複合ビレットを所望形状に伸延加工したのち、この伸延加工材を加熱処理して酸化物超電導体製造する方法において原料物質を充満した複合ビレットを所定温度に加熱しつつ、 10^{-4} Torr 以下の真空度で真空排気して封止したのち、伸延加工することの特徴とするセラミックス超電導体の製造方法である。

本発明方法は、金属製容器にセラミックス超電導体となし得る原料物質を充満した複合ビレットを所定温度に加熱しつつ 10^{-4} Torr 以下の真空度に排気して封止することにより上記原料物質中の水分を十分に除去して、伸延加工後の加熱処理時に生じるふくれを防止するようにしたセラミックス超電導体の製造方法である。

以下に上記複合ビレットの真空封止方法を第 1、2 図を参照して具体的に説明する。図において 1 は原料物質、2 は金属製容器である。

第 1 図に示した方法は原料物質 1 を充満したとっくり状の金属容器 2 を外周からヒーター 3 をあてて加熱しつつ、真空排気したのち (図 1)、

金属容器 2 の開口部 4 を封止する (図 2) 方法である。

第 2 図に示した方法は、原料物質 1 を充満したパイプ状の金属容器 2 の上記原料物質 1 上にこの金属容器 1 との間にクリアランス 5 を残して蓋 6 をのせ、この状態で所定の温度に加熱しながら上記クリアランス 5 から真空排気したのち (図 3)、金属容器 2 開口部 4 内面と蓋 6 との間を密着して封止する (図 4) 方法である。

上記において原料物質を金属容器に充満する方法としては、原料物質の粉体をカップ充満する方法、予め上記粉体を CIP 成形したものを充満する方法、又は上記成形体を加熱焼結したものを充満する方法など任意の方法が適用される。真空排気後の金属容器を封止する方法としては、エレクトロンビーム溶接が操作が簡便で好適である。

本発明方法において用いられるセラミックス超電導体となし得る原料物質 (以下原料物質と略記) としては前記したような種々の系のセラミックス超電導体が広く適用されるに加えてセラミックス超

電導体に合成されるまでの中間体、例えばセラミックス超電導体構成元素の混合物又は共沈混合物、又は酸素欠損型複合酸化物又は上記構成元素の合金等が使用可能であるが、中でも前記したような近年開発された仮焼成を低酸素分圧下で行って得られる活性な複合酸化物粉体や噴霧熱分解法により製造される微細な複合酸化物粉体は、高い導体特性のものが得られるので好適であり、又逆に上記のような複合酸化物粉体は、活性又は微細な為、空気中の水分を吸着し易く、従って本発明を適用してその効果を最もよく発現するものである。

本発明方法において、上記原料物質を充満する金属製容器は伸延加工及び加熱処理後には、セラミックス超電導体のシース材となるもので、従って上記金属製容器にはクエンチ事故に備えて熱及び電気伝導性に優れた Ag、Cu 等の金属材料が用いられるが、中でも Ag や Ag 合金は、酸素透過性に優れる為、加熱処理時においてセラミックス超電導体への酸素の供給が十分になされて超電導特性の向上したものが得られるので特に好

ましい材料である。

本発明方法において、原料物質を充填した複合ビレットを伸延加工する方法としては、押出し、圧延、スエージャー加工、引抜き等の任意の方法が適用される。又伸延加工材の形状は、丸線、平角線、テープ材等任意の形状が用いられる。

本発明方法において伸延加工材を加熱処理するのは、上記伸延加工材内層の原料物質をセラミックス超電導体に反応せしめるとともに、これを加熱焼結し、更に上記加熱焼結体への酸素補給及び結晶構造の調整をなして、高性能のセラミックス超電導体を形成する為であって、上記加熱処理は、酸素含有雰囲気中で 800~1000℃に加熱してなされる。

(作用)

本発明方法においては金属製容器に原料物質を充填した複合ビレットを所定温度に加熱しつつ 10^{-1} Torr 以下の真空度にて真空排気して封止するので、上記原料物質に吸着した水分は十分に除去されて、伸延加工後の加熱処理工程において原料物

質の吸着水が蒸発してセラミックス超電導体にふくれを生じるようなことがない。

(実施例)

以下に本発明方法を実施例により詳細に説明する。

実施例 1

原料物質として大気中で仮焼成して得た $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 組成の粉体を用い、この粉体を 4000 kg/cm^2 の圧力をかけて CIP 成形したのち、この成形体を第 1 図に示した形状の外径 12 mm 、内径 8 mm の Ag 製容器に充填して複合ビレットとなし、次いでこの複合ビレットを加熱温度 40°C 以上、真空度 1×10^{-1} Torr 以下の種々の条件下で真空排気したのち、開口部を電子ビーム溶接した封じ切った。

次に上記複合ビレットをスエーjing加工して 3 mm の線材となし、次いでこの線材を圧延して 0.2 mm のテープとなした。しかるのち大気中で $870^\circ\text{C} \times 20 \text{ H}$ 加熱処理してセラミックス超電導体を製造した。

実施例 2

原料物質として噴霧熱分解法 (FTD 法) により製造した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 組成の粉体を用いた他は実施例 1 と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

実施例 3

原料物質として酸素分圧 10^{-2} Torr の低酸素雰囲気中で仮焼成して得た $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 組成の粉体を用いた他は実施例 1 と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

比較例 1

実施例 1~3 において、複合ビレットの真空封止を室温で行うか、又は 10^{-1} Torr を超える真空度で行った他は実施例 1~3 と同じ方法によりセラミックス超電導体を製造した。

斯くの如くして得られた各々のセラミックス超電導体について外径測定及び臨界温度 (T_c)、 J_c を測定した。結果は、原料物質の種類及び真空封止条件を併記して第 1 表に示した。

第 1 表

分類	No	原料物質 製法	粒径	真空封止条件		T_c K	$J_c \times 10^4$ A/cm ²	外観
				温度 ℃	真空度 Torr			
実施例 1	1	A	4.5	40	1×10^{-2}	91	1.92	良好
	2	B	8	80	1×10^{-1}	92	1.89	
	3	C	10~14	400	5×10^{-3}	88	2.34	
	4	B	0.3~0.8	200	1×10^{-3}	92	1.53	
	5	C	10~14	100	2×10^{-3}	91	2.05	
	6	B	0.3~0.8	300	6×10^{-3}	90	2.26	
	7	C	10~14	80	5×10^{-3}	92	2.57	
	8	B	0.3~0.8	500	1×10^{-3}	91	2.68	
	9	C	10~14	100	5×10^{-3}	92	2.68	
	10	B	0.3~0.8	400	1×10^{-4}	91	2.68	
比較例 1	11	A	4.5	200	0.3×10^{-1}	—	—	ふくれ発生
	12	B	8	25	1×10^{-1}	—	—	
	13	C	10~14	300	0.3×10^{-1}	—	—	
	14	B	0.3~0.8	500	0.3×10^{-1}	—	—	
	15	C	10~14	25	1×10^{-4}	—	—	

* A: 大気中で仮焼成、B: 噴霧熱分解法 (FTD 法)、C: 低酸素分圧中での仮焼成。

第1表より明らかなように本発明方法品(No1~10)は、外観がふくれ等の欠陥のない良好なもので、 T_c 、 J_c とも高い値のものであった。中でも真空封止条件が高真空、真真空度な程 J_c が高い値のものとなり、又原料物量にFTD法により製造した微細粉体及び低酸素分圧で仮焼成した活性な仮焼成粉体を用いて製造した導体(No5~10)は、大気中で仮焼成して得た粉体を用いて製造した導体(No1~4)に較べて J_c が高い値のものとなった。

尚、大気中で仮焼成して得た粉体で粒径が5 μ mを超えた粉体を用いて製造した導体(No4)は、 T_c 、 J_c がともにやや低い値となった。これは粉体が不活性な上、粒径が大きい為、セラミックス超電導体密度が低下したことによるものと思われる。

これに対し、比較方法品(No11~15)は、複合ビレットの真空封止条件が本発明方法の範囲外であった為、粉体中の水分が十分に抜け切れず、その結果加熱処理工程においてふくれが長手方向に連続して生じ、 T_c 、 J_c の測定は全く不可能で

あった。

尚、ふくれ部分の断面を顕微鏡した結果、第3図に示したようにセラミックス超電導体層7内部に水分の蒸発による大型のボイド8が認められた。

上記実施例では、 $Bi-Sr-Ca-Cu-O$ セラミックス超電導体について説明したが、本発明方法は他の系のセラミックス超電導体についても同様に適用し得るものである。

又上記実施例では複合ビレットの真空封止を第1図に示した方法に従って行ったが、第2図に示した方法等他の方法も適用できることは言うまでもない。

〔効果〕

以上述べたように本発明方法によれば、ふくれ等の欠陥を生ぜず、 T_c 、 J_c 等の超電導特性に優れたセラミックス超電導体が容易に製造でき、工業上顕著な効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

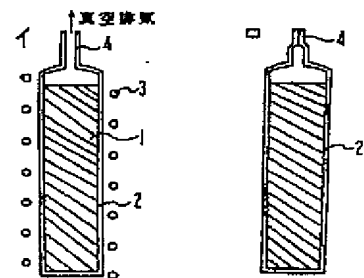
第1、2図は本発明における複合ビレットの真空封止方法の実施例を示す工程説明図、第3図は

従来のセラミックス超電導体体に発生するふくれ部分の断面模式図である。

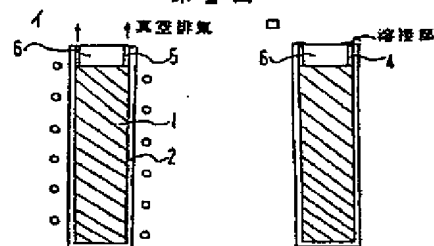
1…原料物質、 2…金箔製容器。

特許出願人

古河電気工業株式会社



第1図



第2図



第3図